УДК 622.648.24

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ УГОЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

Г.А. Солодов, Е.В. Жбырь, А.В. Папин, А.В. Неведров

Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово
E-mail: sna.httt@kuzstu.ru

Показана возможность комплексной переработки шламовых вод угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий с получением товарной продукции: энергетического концентрата, водоугольного топлива, магнитной фракции, технической воды. Предложена принципиальная технологическая схема переработки шламовых вод, представляющая единый технологический комплекс.

Развитая угледобывающая и углеперерабатывающая промышленность имеет большое значение для экономики России. Большие запасы угля в России позволяют ориентировать долговременную перспективу развития электроэнергетики на широком использовании угля как базового стратегического топлива, обеспечивающего потребность страны в топливе на сотни лет. С развитием угольной энергетики в определенной мере связана энергетическая безопасность и социальная стабильность России. Огромные масштабы добычи и переработки угля вызывают острую необходимость разработки мероприятий и создания новых процессов безотходной технологии, при которой все составные части полезного ископаемого разделяются на конечные товарные продукты, используемые в народном хозяйстве.

Угольная промышленность оказывает отрицательное воздействие на недра, воздушный и водный бассейны, землю и почву. Существенным не-

гативным фактором ведения горных работ является значительный ущерб, наносимый водному бассейну, в связи с этим все острее встает проблема охраны водных ресурсов ряда районов Кемеровской области. Это обусловлено сбросами в поверхностные водоемы и водотоки больших объемов сточных вод, содержащих, как правило, взвешенные и растворенные примеси.

В настоящее время, например, только 40 % углей Кузбасса проходит через обогатительные фабрики. За длительное время, накопилось значительное количество шламовых вод и угольных шламов, в которых содержатся до 40...80 % органической массы, причем, в будущем проблема будет стоять еще более остро, так как угольными предприятиями (а в Кузбассе работают 50 шахт, 34 разреза и 18 углеобогатительных фабрик [1]) требуется подвергать обогащению практически весь добываемый уголь.

Перевод угольных шламов в технологически приемлемое топливо позволит не только улучшить экологическую обстановку в регионе, но и получить существенный экономический эффект.

Шламовые воды представляют тонкодисперсные системы, воздействовать на которые путем применения традиционных технологий (флотация, гравитационное обогащение и т. д.) с целью их утилизации, весьма сложно, а иногда и технологически не выполнимо.

Альтернативным решением этой задачи может быть нетрадиционная технология комплексной переработки шламовых вод предприятий угольной отрасли. Нами предлагается следующая принципиальная технологическая схема комплексной переработки шламовых вод (рис. 1).

Реализация такой технологической схемы, или подобных ей, позволяет провести комплексную утилизацию шламовых вод с получением ряда то-

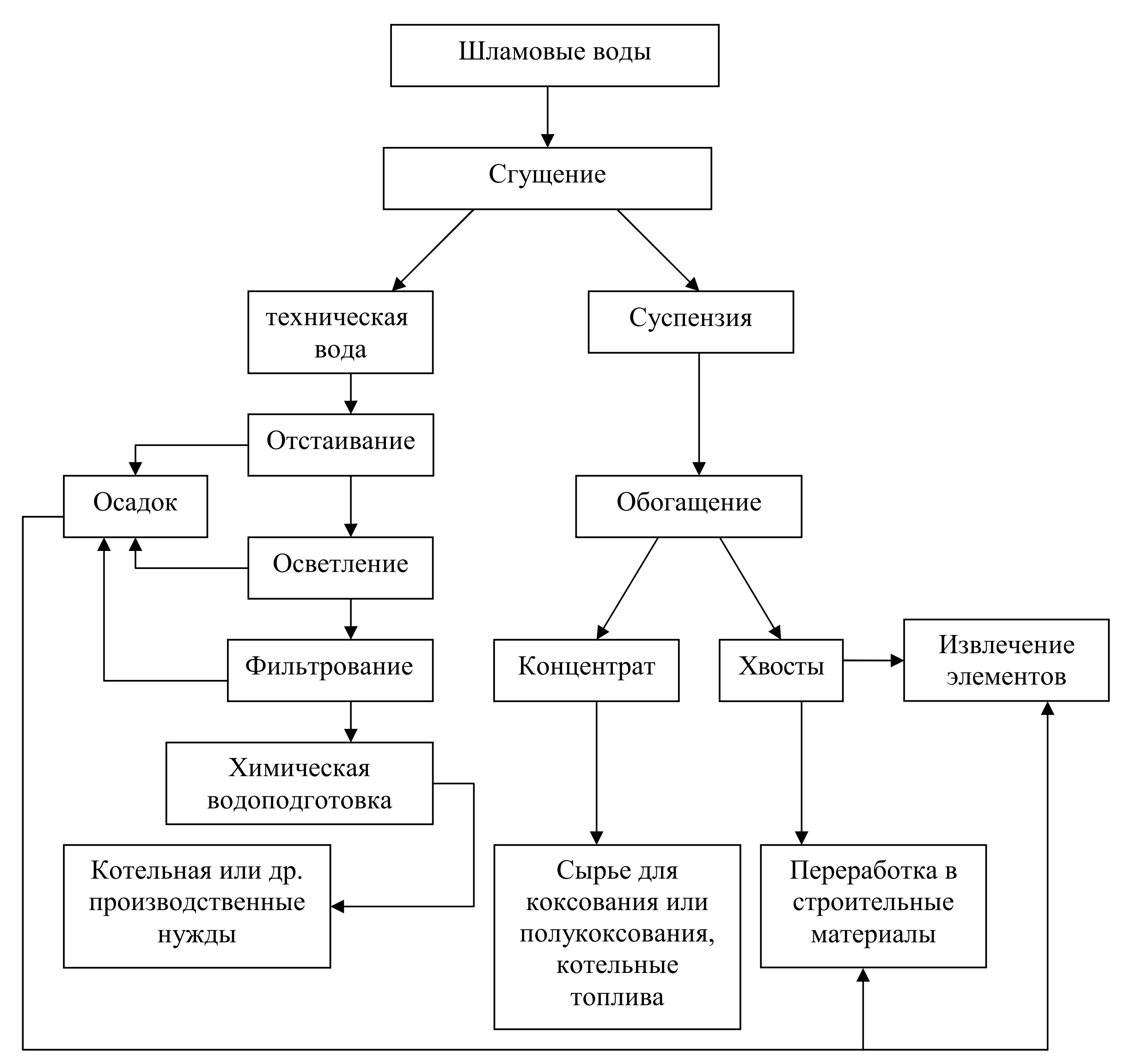


Рис. 1. *Принципиальная технологическая схема комплексной переработки шламовых вод*

варной продукции и обеспечением углеобогатительных фабрик тепловой энергией.

Предприятия угольной отрасли должны иметь, как правило, полностью замкнутый водяной цикл водно-шламового хозяйства с оборотным техническим водоснабжением. Сброс шламовых вод в канализацию может осуществляться только в случаях аварии, ремонта аппаратуры или при увеличении концентрации взвешенных веществ в воде оборотного цикла выше допустимой по технологическим требованиям [2].

Реализацию данной схемы в лабораторных условиях проводили на примере шламовых вод ОАО ЦОФ «Березовская». Данные качества шламовой воды (предоставлены ОАО ЦОФ «Березовская»), направляемой в гидроотвал, представлены в табл. 1.

Таблица 1. *Результаты анализа качества воды*

Определяемый компонент	Концентрация, мг/дм^3							
	Июнь 2002 г.	Ноябрь 2002 г.	Май 2003 г.	Июль 2003 г.	Июнь 2004 г.	Июль 2004 г.	Май 2005 г.	Август 2005 г.
pH, ед. pH	8,5	8,3	8,0	8,1	–	8,5	8,1	8,0
Сухой остаток	630,0	642,0	426,3	405,40	400,50	417,50	443,00	435,00
Жесткость, ммоль/дм^3	3,70	3,00	1,60	4,00	2,12	2,22	3,48	3,44
ХПК, мгO_2/дм^3	7,8	19,38	50,76	116,62	60,06	56,64	63,21	61,74
Гидрокарбонаты	–	–	1,5	1,40	1,70	1,85	189,62	3,20

Первоначальным этапом утилизации шламовых вод такого качества согласно предлагаемой схемы является отделение угольной составляющей от жидкой фазы путем сгущения в поле центробежных сил. В результате получаются два полупродукта – сгущенный угольный шлам, представляющий собой суспензию с содержанием твердой фазы 60...75 мас. %, и техническая вода.

Отделенный угольный шлам перерабатывается в зависимости от дальнейшего применения (водоуглеродного топлива [3], сырье для коксования, полукоксования, твердые энергетические топлива и т. д.). При необходимости его можно обогатить методом масляной агломерации, так как крупность частиц угольного шлама (менее 500 мкм) не позволяет это сделать другими методами.

Процесс агломерирования получил широкое распространение на предприятиях, связанных с переработкой дисперсных материалов, и обычно представляет собой технологический цикл производства, обеспечивающей получение ряда продуктов (полупродуктов), благодаря форме гранул которых, обеспечиваются улучшение их физико-механических свойств.

К основным достоинствам процесса масляной агломерации можно отнести высокую селективность при разделении частиц менее 100 мкм, широкий диапазон зольности обогащаемого угля, возможность вести процесс при плотности пульпы до 600 г/л, дополнительное обезвоживание концентрата вытеснением воды маслом при образовании углемасляных гранул. Все это позволяет считать масляную агломерацию весьма перспективной при обогащении углей и угольных шламов тонких классов [4].

В результате процесса образуется углемасляный концентрат (рис. 2), представляющий собой низкозольный и низкосернистый полупродукт.

Важнейшим вопросом при проведении масляной агломерации является выбор связующего реагента, во многом определяющего себестоимость процесса. В качестве связующего возможно использование топочного мазута, газойля, химических продуктов улавливания коксохимического производства (поглотительное и антраценовое масла, полимеры бензольного отделения, кислая смолка), дизельное топливо, отработанные машинные масла и т. д.

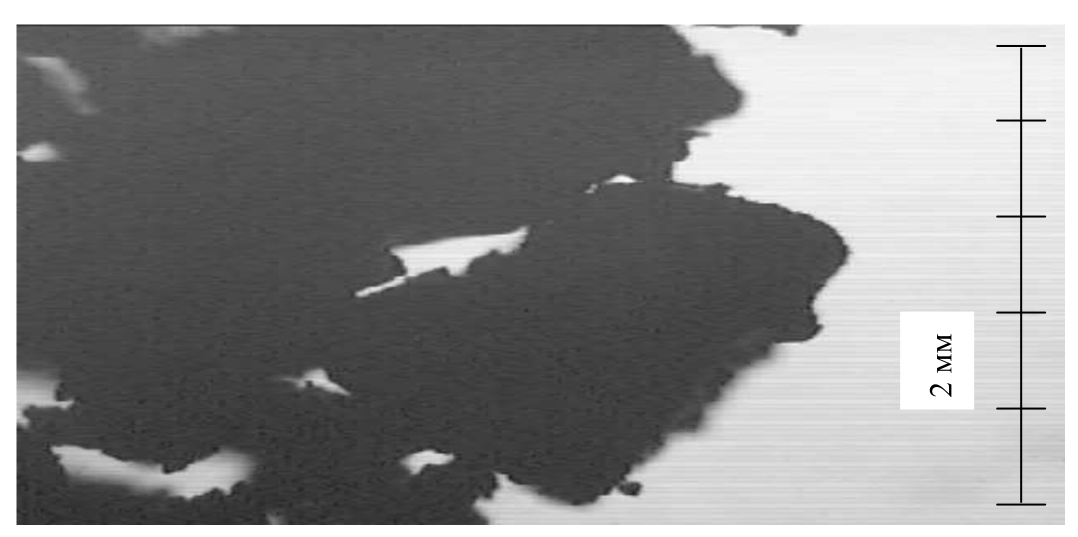


Рис. 2. *Гранулы углемасляного концентрата*

С целью определения наиболее эффективного реагента были проделаны предварительные эксперименты обогащения угольного шлама марки СС ш. Тырганская (A^d=18,5 мас. %; W^a =3,6 мас. %; V^{daf}=30 мас. %; $Q_б^t$=30378 кДж/кг). В качестве связующего реагента использовались: отработанное машинное масло, топочный мазут, поглотительное масло (табл. 2).

Таблица 2. *Обогащение угольных шламов марок СС, Г, Д различными реагентами*

Реагенты	A^d, мас. %	W^a, мас. %	V^{daf}, мас. %	$Q_б^t$, кДж/кг
Отработанное машинное масло	4,8...6,0	14,0...16,5	39,0...42,5	34350...35600
Топочный мазут М-100	7,0...9,0	16,5...17,5	36,0...39,0	31000...32500
Поглотительное масло	8,0...9,5	16,5...18,0	34,5...38,5	30500...31550

Из данных табл. 2 видно, что наиболее приемлемым реагентом из использованных (по показаниям содержания зольности и теплоты сгорания) является отработанное машинное масло. Повышение теплоты сгорания объясняется тем, что само машинное масло (или другие реагенты) присутствуя в угольном концентрате, способствуют повышению значений его теплоты сгорания.

Выход в концентрат составлял 80...84 мас. %. Расход связующего был определен потребностью для формирования агломерированного концентрата с минимально возможной зольностью A^d=4,8...5,6 мас. % и зависел от зольности исходного угольного шлама.

Перспективным направлением применения углемасляного концентрата является получение на его основе водоугольных топлив. Поэтому полученный углемасляный концентрат далее подавался в шаровую мельницу на измельчение и пластификацию. В качестве основы пластифицирующей добавки использовался компонент на основе гуминовых препаратов.

В результате было получено водоугольное топливо с содержанием массовой доли твёрдой фазы от 62,4 до 63,6 % и эффективной вязкостью 1000 мПа·с. Исследования на статическую стабильность показали, что расслоение проб водоугольного топлива не наблюдалось в течение более 30 сут. Это объясняются его структурным строением. При обогащении угольного шлама реагент-собиратель адсорбируется на поверхности угольных частиц, в процессе приготовления водоугольного топлива при мокром измельчении происходил разлом углемасляных гранул с образованием поверхностей без реагента. В связи с этим гумат натрия мог взаимодействовать лишь со свободными центрами поверхности угольных частиц и водой. В этом случае взаимодействие молекул гумата натрия с угольной поверхностью в определенной степени затруднена предварительной адсорбцией связующего реагента. Вследствие этого взаимодействие гуматов натрия с поверхностью угольных частиц в его присутствии уменьшается. Из этого следует, что при получении водоугольной суспензии происходит неполная стабилизация дисперсной системы гуматом натрия.

При неполной стабилизации дисперсной системы двойной электрический слой и сольватная оболочка более крупных частиц нарушается лишь частично, происходит слипание частиц в определенных местах на участках поверхности не имеющих фактора устойчивости после стабилизации, т. е. в местах, где адсорбировался реагент-собиратель. Образуется пространственная сетка, в петлях которой сохраняется дисперсионная среда. Образующаяся жидкостная прослойка между частицами хотя и уменьшает прочность структуры, но придает ей некоторую пластичность и эластичность.

При продолжительном хранении (более 30 сут.) водоугольные суспензии постепенно сжимались с образованием рыхлых осадков, выделяя жидкую фазу, содержащуюся в их структуре. Предположительно, это результат коагуляционной перегруппировки частиц, число контактов которых очевидно увеличивается, что и приводит к сжатию водоугольных суспензий и «выжиманию» из них дисперсионной среды. При применении механического воздействия (перемешивания) происходило восстановление первоначальной структуры суспензий. Это явление объясняется тем, что в определенной степени данная водоугольная суспензия сохраняет существовавшую при ее образовании внутреннюю структуру [5].

Из литературных источников известно, что восстановление структур после их разрушения под действием механического воздействия свойственно тиксотропным системам. Явление тиксотропии связано с восстановлением нарушенных связей между частицами при механическом воздействии. Такое явление встречается у золей, гелей, студней и носит название «память студня».

Следовательно, можно предположить, что водоугольные суспензии, приготовленные с добавками мазута и гумата натрия, обладают структурированной пространственной сеткой из угольных частиц.

Эти свойства, обусловленные особенностями строения структуры, обеспечивают получение водоугольных суспензий со стабильными свойствами.

После сжигания водоугольного топлива остается зола практически без недожога – уникальное сырье, зачастую содержащее промышленные кондиции редких и ценных металлов.

Зола от полученного водоугольного топлива направлялась на установку магнитной сепарации, где отделялась магнитная фракция. Так, например, было выделено 7 % магнитной фракции.

Образующиеся при проведении процесса масляного агломерирования угольных шламов «хвосты обогащения» могут найти свое применение также в технологии извлечения редких рассеянных элементов, производстве строительных материалов, различных наполнителей как балластные примеси.

Техническую воду отстаивали, отделяли от остатков твердой фазы флотацией и очищали химическими методами. После этого в воде устанавливается определенная концентрация веществ органического происхождения – флотационных реагентов и флокулянтов.

Многократная циркуляция технической воды и ее контактирование с углем приводят к поглощению твердой фазой избытка флокулянтов и флотореагентов. Таким образом, происходит очищение технической воды от флокулянтов и флотореагентов. Глубокая очистка оборотной воды от флокулянтов и флотореагентов может производиться сорбционным методом с помощью активного угля.

Кроме взвешенных нерастворимых веществ в оборотных водах угольных предприятий велико содержание растворимых солей. Снизить содержание растворимых веществ можно методами химической или физико-химической водоподготовки, это необходимо делать для дальнейшего применения воды в теплообменных системах, так как велика вероятность образования накипи.

В теплообменниках систем оборотного водоснабжения и водяного отопления накипеобразование может быть значительно снижено с помощью электрообработки воды постоянным током [6, 7]. Сущность метода заключается в выделении из циркуляционной воды микрокристаллов накипеобразующих веществ при пропускании воды между электродами, на которые подается постоянный электрический ток. Базируется метод электрообработки на представлениях об электрохимическом механизме осаждения накипи на теплопередающие поверхности [8]. Горячая поверхность теплообменника и охлаждающая ее вода приобретают под действием разности температур электрическую разность потенциалов: термо-ЭДС. Под ее воздействием и происходит преимущественное осаждение заряженных частиц накипеобразующих веществ на поверхность теплообмена.

Снижение накипеобразования при электрообработке воды объясняется тем, что укрупнение накипеобразующих частиц резко уменьшает их способность к адгезии на стенках теплообменников. Процесс коагуляции протекает под действием продуктов электролиза воды, количество которых пропорционально плотности тока. Основной реакцией на катоде является разложение воды с выделением газообразного водорода и ионов гидроксила

$$2H_2O+2e^- \rightarrow H_2\uparrow+2OH^-.$$

На нерастворимых анодах основная реакция

$$2H_2O-4e^- \rightarrow O_2+4H^+.$$

Поток ионов OH^- вызывает в катодной зоне межэлектродного пространства коагуляцию тонкодисперсных частиц карбоната кальция, в анодной же зоне поток ионов H^+ способствует распаду проходящих через нее накипеобразующих частиц. Последние в воде имеют положительный заряд из-за преимущественной адсорбции ионов кальция, концентрация которых обычно больше концентрации карбонат-ионов. Увеличение концентрации ионов гидроксила, выполняющих роль противоионов, приводит к снижению электрокинетического потенциала частиц и их коагуляции.

При электрообработке циркулирующую воду пропускают через противонакипный электрический аппарат с нерастворимыми электродами, на которые подают от источника постоянного тока разность потенциалов большую, чем термо-ЭДС. Благодаря этому на электродах осаждается практически вся накипь, которая осела бы в теплообменнике [9]. Поскольку величина термо-ЭДС очень мала, то достаточно небольшого напряжения, чтобы достичь высокого эффекта предотвращения накипеобразования в теплообменной аппаратуре.

Обработка воды электрическим полем позволяет отказаться от применения химикатов для водоподготовки [10]. Применение этого метода водоподготовки исключает загрязнение окружающей среды вредными стоками водоподготовительных установок. Электрическая обработка воды не требует громоздких сооружений, специальных контрольных лабораторий и не лимитирует количество обрабатываемой воды. Этот метод водоподготовки позволяет эффективно защитить теплофикационное оборудование от накипи.

Осадок, выделяемый на различных стадиях водоподготовки также можно использовать в технологиях извлечения ценных элементов и строительных материалов.

Воду, очищенную от нерастворимых, растворимых солей и флотореагентов, далее можно использовать в котельных установках или для других производственных нужд.

Полученные данные показывают эффективность технологии комплексной переработки шламовых вод с получением ряда ценной продукции из отходов предприятий угольной отрасли: малозольного концентрата, сырья для рудоперерабатывающих предприятий, строительных материалов и технической воды.

Соответственно повысится конкурентоспособность угольных предприятий на рынке сбыта. Углепродукция, содержащая редкие и ценные металлы, с внедрением глубокой переработки принесет экономическую выгоду в 2...4 раза большую, чем продажа рядовых углей.

Таким образом внедрение данной технологии комплексной переработки шламовых вод предприятий угольной отрасли позволит повысить экологическую безопасность этих предприятий и их экономическую эффективность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазаренко С.Н., Потапов В.П. Концепция стратегии развития угольной отрасли Кузбасса как основы экономической самодостадочности региона // Финансово-экономическая самодостаточность регионов: Матер. межрегион. научно-прак. конф. – Кемерово, 2003. – С. 163–166.
2. Бедрань Н.Г. Обогащение углей. – М.: Недра, 1988. – 206 с.
3. Папин А.В., Солодов Г.А., Заостровский А.Н., Папина Т.А. Процесс формирования структуры высококонцентрированных водоугольных суспензий приготовленных из обогащенных угольных шламов методом масляной агломерации // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2003. – № 4. – С. 96–99.
4. Клейн М.С., Байченко А.А., Почевалова Е.В. Масляная грануляция угольных шламов Кузбасса // Вестник КузГТУ. – 1999. – № 6. – С. 59–62.
5. Папин А.В., Солодов Г.А., Заостровский А.Н., Папина Т.А. Процесс формирования структуры высококонцентрированных водоугольных суспензий приготовленных из обогащенных угольных шламов методом масляной агломерации // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2003. – № 4. – С. 96–99.
6. Найманов А.Я., Никиша С.Б. Антинакипные электрические аппараты в оборотном водоснабжении // Водоснабжение и санитарная техника. – 1984. – № 2. – С. 22–23.
7. Leroy P. Le traitement its eauk a l'aide des appareils antitartre electroniques // Techn. Sci. Eth. – 1987. – № 6. – P. 253–260.
8. Найманов А.Я., Болинченко О.И., Лыщтван В.Д. Влияние электрообработки воды импульсным током на отложение накипи // Химия и технология воды. – 1995. – № 2. – С. 219–224.
9. Коновальчук О.Н., Сапожникова Ф.Х., Ушаков Г.В. Параметры качества антинакипной обработки воды // Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования. – Барнаул, 1999. – С. 224.
10. Неведров А.В., Ушаков Г.В., Трясунов Б.Г. Проблемы накипеобразования и экологической безопасности предприятий тепловой энергетики // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2003. – № 2. – С. 83–85.

Поступила 22.05.2006 г.

УДК 628.168.3